

公告 昭 37.6.15 出願 昭 35.8.6 特願 昭 35-33779

優先権主張 1950.8.11, 1960.7.26 (アメリカ国)

発 明 者	アンソニー ジョン カーディナル	アメリカ合衆国ウエストバージニア州ウッドカウ ンティ パーカースバーグ ビーバーストリート 1719
同	ウィリアム リー エ デンス	アメリカ合衆国ウエストバージニア州ウッドカウ ンティ ウィーナー37 ストリート 700
同	ジョン ウィリアム パン ダイグ	アメリカ合衆国デラウェア州ニューカッスルカウ ンティ ウイルミントン デイアハースト ヨー クロード 1
出 願 人	イー アイ デュボン デ ニモアス アンド カンパニー	アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン 98 マーケット ストリート 1007
代 表 者	ジョージ グブリュー ウオーカー	
代理人 弁理士	小 田 島 平 吉 外 1 名	(全 7 頁)

新規テトラフルオロエチレン樹脂とその製造法

発明の詳細な説明

本発明は少くとも 98 (重量) % の結合したテトラフルオロエチレンを含み平均粒径が $0.12 \sim 0.35 \mu$ の範囲にあり、標準比重が 2.235 以下で、 380°C において熔融粘度が 1×10^9 ボイズより大なる、直径 $0.05 \sim 0.5 \mu$ の球状粒子から主としてなる粒子状テトラフルオロエチレン樹脂に関する。このような樹脂を以後高分子量の分散性樹脂と称する。

前記の如き特性を有する樹脂は事実上水、反応開始剤、及び分散剤からなる媒質中でテトラフルオロエチレンを重合させて得られる水性コロイド状分散液として、或は弱い剪断応力をかけ該分散液を凝固させて得られる微粉末として市場で入手することができる。これらの樹脂は薄い壁を有する製品を製造するのに有用である。即ち該分散液をそのまま混入、流し込み及び被覆等に使用し、通常引続き半融を行い樹脂粒子を凝結させる。前記微粒子はペースト押出法により針金被覆、テープ、フィルム、管、パイプ及び同様の如き壁の薄い連続性物体を製造するのに使用される。このような製品は耐熱性及び熱、摩擦、電気、化学薬品並に機械的応力に対する耐性が著しいために価値を有する。

ペースト押出操作を行う場合には微粉末を潤滑剤と配合してペースト状の塊となし、これを押出機のパレルに装入し、小さな断面直径を有するダイス型を通して押出す。次に得られた押出物を通常加熱して半融せしめ、潤滑剤を除き、残留樹脂を凝結せしめて一つの塊状体となす。高分子量の分散性樹脂は現在までペースト押出法を用いる多くの用途に対し不満足な結果しか与えなかつた。それは絞り比が大なる押出を行つた場合、即ち押出パレルの断面積が押出物の断面積に比較して大きいような条件下で押出した場合、剪断による欠陥が生じ易かつたことに原因している。この理由により前記樹脂は現在まで絞り比が $1600:1$ 又はそれ以上の標準ペースト押出法には適さなかつた。そればかりか押出しによりかなりの長さを有する製品にした

場合には望ましからざる多くの瑕が生じる傾向を有していた。

本発明に従えば事実上水、反応開始剤並に分散剤からなる水性媒質中においてテトラフルオロエチレンを重合させることにより得られる高分子量の新規分散性樹脂が提供される。該水性媒質は重合すべきテトラフルオロエチレンの最後の 30% が重合する間同一温度、同一圧力においてテトラフルオロエチレンで絶えず飽和させられた同一の反応媒質において等量のテトラフルオロエチレンを変性剤を存在なしで重合させる時より少くとも 5% だけ全重合反応速度を低く保つ効果のある変性剤を含有し、且該変性剤は弗素以外の共有結合をした 1 個非金属原子を少くとも 1 個含む水溶性非重合性連鎖移動剤、炭素数 3~10 個のパーフルオロアルキルトリフルオロエチレン、及び炭素数 3~10 個のオキシパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンの 1 種又は 2 種以上からなることを特徴としている。

本発明の新規樹脂は従来の高分子量の分散性樹脂の長所を持つていばかりでなく、又改善されたペースト押出性を有している。特殊な態様においては本発明の新規樹脂は重量による粒度分布曲線のピークの半分の点における粒径の振り対平均粒径の比 $\Delta d_1/2d_{av}$ が 0.40 以下であるような狭い粒度分布を有すること、及び粒子の半径に沿つた分子量分布において穀をなす半分部の分子量対応の半分部をなす分子量の比が 3.5 以下であるような分布をなすこと、赤外線吸収による測定で決定される如き樹脂粒子の外側の少くとも 30 (重量) % の部分に極めて少量の即ち $0.01 \sim 0.3$ (重量) % の範囲のパーフルオロアルキルトリフルオロエチレン又はオキシパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンが結合して存在していること、及び前記特徴の 2 種以上が組合わさつていることにより特徴づけられている。好適な場合には本発明の新規樹脂は絞り比少くとも $1600:1$ においてペースト押出しを行うことができる。

本発明方法は高分子量の分散性樹脂を製造する周知方法を基本的に利用することができる。反応開始剤及び分散剤

を含む水性媒質を攪拌されている減圧の容器に装入し、分散性樹脂が所望の量だけ得られるまで連続的にテトラフルオロエチレンを圧入する。周知方法と同一の範囲の温度、圧力、反応開始剤並に分散剤の選択、反応器の型並に混合成分の割合を使用する。本発明の方法に用いる変性剤は連続的にテトラフルオロエチレンで飽和された水性媒質中で効果的に使用され、製造される樹脂の前記基本的範疇に副次的変化を生ずることなく、少くとも5%、好ましくは50%以下の範囲で全反応速度を減少させることができる。ここに述べた変性剤が存在する場合としない場合との相対的な反応速度は同一温度、同一圧力において同一の水性媒質中において等量のテトラフルオロエチレン重合させる時に得られる平均の速度である。このような比較を行えば変性剤による抑制作用の目安が得られる。しかし本発明を実際に実施する場合には攪拌を行つただけでは反応媒質を単量体で連続的に飽和させるには不充分であつて、それに対応して全反応速度も制限されるであろう。このような条件下においては本発明による変性剤が存在しても観測される全反応速度は殆んど若くは全く変化しないが、このことは必ずしも必要なことではなく所望の新規樹脂を製造することができる。

変性剤が存在することにより反応速度の低下を観測するような条件下で操作を行う場合、分子量レベルを高く保ち最大の反応速度を得るためには、比較的低温において活性の極めて大なる反応開始剤を使用することが有利である。即ち今考えているような系においては低温において過硫酸アンモニウム又は過硫酸カリウムの如き活性を有する反応開始剤は連鎖開始活性並に連鎖移動活性は共に良好であるが、高温におけるジコハク酸過酸化物の如き活性の小さい反応開始剤に比較して連鎖終結活性が小さくなり、差引全重合反応速度は大なる効果を生じるように思われる。このように本発明による変性剤を使用することによつて生じる反応速度の遅速化は活性の大なる反応開始剤を低温度において使用することにより埋合させることができ、従つて経済的な全反応速度を得ることができる。

本発明に従い変性剤として使用できる連鎖移動剤に共有結合により結合した弗素以外のハロゲン又は水素を含み、重合反応が生じる条件下において水性反応媒質に可溶であり、該反応条件下においてテトラフルオロエチレンと共に重合しない。これら物質の適量を容易に使用しうるために該連鎖移動剤は適度な連鎖移動活性を有する液体であつて広範囲の温度並に圧力に亘り反応媒質に可溶であることが好ましい。メタノールは特に好適である。他の有効な連鎖移動剤中には水素、メタン、エタン、プロパン、プロピレン、四塩化炭素、ジクロロテトラフルオロエタン、ブromoフォルム、アセトン及びプロピオン酸が含まれる。連鎖移動剤を変性剤として単独に使用すれば極めて熱的安定性の良好な樹脂が得られる。

炭素数8~10個のパーフルオロアルキルトリフルオロエチレン及びオキソパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンを本発明の方法の変性剤として、可撓性が極めて優れた樹

脂を得るために単独で、或は10,000:1又はそれ以上の程度の極めて高い絞り比でペースト押出し得る樹脂を得るために連鎖移動剤と共に使用することができる。加熱による老化を最適にしペースト押出を行いうる性質を附与するためには低級トリフルオロエチレンが好適であり、半融特性を最適にするためにはヘキサフルオロプロピレンが特に好適である。

変性剤の使用割合は選ばれた特定の変性剤の活性度及び温度並に圧力により広汎に変化するであろう。通常気体状の変性剤を使用する場合、効果的に反応速度を抑制する能力を得るために必要とされる最小量は通常装入された単量体の量に基づきプロパンの如き極めて活性度の大きな変性剤に対する0.1ppmからペンタフルオロエタンの如き極めてゆるやかに作用する変性剤に対する10,000ppmに亘る範囲内にある。これに対し通常液体の変性剤を用いる場合には、その使用量は装入した単量体の重量に基づき10~5000ppmの範囲内にある。しかしこれらの最低量よりも多く、単量体について最大30,000ppm又はそれ以上の量を使用することもできる。

重合させるべきテトラフルオロエチレンの全量の70%が反応した時、或はそれよりも前の反応段階において変性剤を反応混合物中に混入せしめれば効果的である。全重合反応を通じて変性剤が存在すれば粒径分布の山を狭くするのに有利であり、従つてペースト押出性が幾分良好になる。他方テトラフルオロエチレンの最後の30%が重合する間だけ変性剤が存在する場合には全重合反応速度が速くなる。しかし有効な変性剤がこの最後の反応段階中に存在すること以外には本発明の利点は得られない。この反応段階において変性剤が存在すれば粒径が増加し、極めて長い鎖状の高度に結晶性の良い殻が生成する傾向が抑制される。

本発明の反応媒質は事実上水、反応開始剤、分散剤及び変性剤からなるが、当業界に現在まで知られた有害な結果を生ぜぬかぎり種々の他の成分も亦存在することができる。従つて連鎖移動剤ほど活性でない飽和炭化水素のワックスを装入物に含ませ、固形分含有量が高くアグロメレーションを起さない分散物の調製を容易にすることが好ましい。同様にペースト押出加工に必要な押出圧の小さい樹脂を製造することが望ましい場合には、ポリテトラフルオロエチレンのコロイド状粒子を予めつくりこれを種子として反応媒質に添加することができる。この操作は粒度分布の一様性を或る程度犠牲にして大きな粒子を製造するときにより有利である。

本明細書に述べた球状粒子の比率、その平均粒径、及び重量に関する粒度分布は倍率20,000倍の電子顕微鏡写真によりサンプルを検討して直接決定することができる。平均粒径(d_{av})は又光散乱の理論に基づく関係式により、稀薄分散液(固形分約0.02(重量)%)の単位厚さを通して沈長546m μ の投射光が透過する百分率を、電子顕微鏡を経て得られる値で補正することにより間接的に決定することもできる。重量に関する粒度分布は又分散液の超遠心機による分析により間接的に決定することができる。この場

合遠心力の作用により沈降したポリテトラエチレンのコロイド状分散粒子の塊と水性媒質との間の境界領域をよぎる屈折率 (RI) の変化を表わす写真を移動顕微鏡を用いて解析する。このような屈折率の変化は、水性媒質に対する分散粒子の比屈折率の増加が粒径には無関係であると仮定して、該境界面をよぎる濃度の変化に換算される。ストークスの関係式を使用し、且すべての粒子は球形であり、 2295 g/cc の密度を有すると仮定すれば、粒径の函数として微分分布が得られ、もし必要な場合には電子顕微鏡写真による解析から導かれた重量分布曲線に関して補正を行う。このようにして得られた分布曲線の最大縦軸を二分する水平線を引く。この水平線と分布曲線との2個の交点の横軸の値の差を μ で表わした値 $\Delta d1/2$ を、 μ で表わした荷重平均粒径 d_{av} で除したものが粒度分布の相対幅の便利な目安となる。 $\Delta d1/2/d_{av}$ の比が 0.40 より小さい樹脂が好適である。

本明細書に記載の樹脂の標準比重 (SSG) は標準の方法でつくられた 23℃ の試料の空気中の重量対同温度における等容の水の重量の比により決定される。標準試料を調製するには乾燥した樹脂粉末のサンプル 3.5 g を直径 2.73 cm の円筒形型中に入れアルミニウム箔の間でならし、30 秒間圧力をかけて次第に増加させて最後の圧力が約 325 kg/cm^2 になるようにし、この最終圧力をかけたまま 2 分間保つ。このようにして得られた予備成形体を 30 分間 380℃ の空気中で煏焼し、1 分間 1℃ の割合で 300℃ まで冷却し、炉中から取出した後 23℃ で 3 時間コンデিশニングを行う。このようにして測定された標準比重は平均分子量大さつばな目安となる。変性剤なしで、或は連鎖移動剤を唯一種の変性剤としてつくられたテトラフルオロエチレン樹脂の場合には速度論的な考察から得られる経験式は

$$SSG = 2.612 - 0.582 \log_{10} \bar{M}_n$$

となる。但し式中 \bar{M}_n は分子量の数平均である。

本明細書に記載された分子量の数平均の殻対芯の比 ($\bar{M}_{ns}/\bar{M}_{nc}$) は前記経験式により SSG から決定された半成樹脂 (half made resin) の \bar{M}_n と最終の樹脂の \bar{M}_n とから計算される。半成樹脂 (芯を形成する半分) の \bar{M}_n は、分散液中における固体分の全量が最終分散体中の固体分の全量の半分になった時重合反応系から採取されたサンプルについて決定されるか、或は固体分の全量が丁度半分になった時に反応を終結させること以外は最終の樹脂をつくる場合と同一条件下でつくられたサンプルについて決定される。次に \bar{M}_{ns} (殻を形成する半分) を式

$$\bar{M}_{ns} = 2 \bar{M}_n - \bar{M}_{nc}$$

から決定する。 $\bar{M}_{ns}/\bar{M}_{nc}$ の値が 3.5 より小さい樹脂が好ましい。

本明細書に記載の 380℃ における熔融比粘度 (MVsp) は 1957 年 9 月 14 日付ベルギー国特許第 560454 号記載の方法により $4.5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$ の剪断応力をかけて樹脂サンプルを押出す速度から決定された値をポイズで表わし

たものである。又本明細書記載の結合したヘキサフルオロプロピレン含有量は赤外線吸収により得られた値を百分率で表わしたものである。この値は波長 10.18 μ の赤外光に対する厚さ 0.05 cm の冷間プレスされた樹脂のサンプルの吸収量対 10.7 μ の赤外光に対する同一サンプルの吸収量の比に 0.3 を乗じた積である。樹脂粒子の殻の部分におけるヘキサフルオロフルオロプロピレンの含有量を決定するには、芯の部分のヘキサフルオロプロピレン含有量を分子量に関する殻対芯の関係を決定する前記方法で決定し最終樹脂のヘキサフルオロフルオロプロピレン含有量と比較する。

本明細書に記載の如く種々の樹脂のペースト押出性能 (EP) は標準法によつて決定される。該標準法においては微粉末 81 (重量) 部を主としてデカン及びウンデカンからなり、25℃ における粘度約 1.36 センチポイズ、沸点範囲 175~208℃ の炭化水素潤滑剤 19 (重量) 部に混和する。水約 500 部を入れることのできる円筒形容器中に該混合物を入れ 20 分間 30 rpm で混練りし、配合を行う。該配合物を手で押し固めて内径 3.16 cm の円筒となし、頂角が 60 度になるように円錐形のテーパをつけられたダイス型を通して内径 0.08 cm、軸長 0.038 cm の円筒形オリフィスへと毎分 23.5 g の一様な速度で前記樹脂円筒を押出す。押出物の品質を目で観察して等級をつけ、不連続な押出物を F とし、極めて悪いものから極めて規則正しい全く瑕のないものに到るものへ 0 から 10 の番号をつける。この場合必要な圧力を記録する。この圧力は 250~1000 kg/cm^2 の範囲内にあることが好ましい。

後記の比較実験並に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、これら実施例は本発明を限定しようとするものではない。比較実験並に実施例においてはすべての割合並に百分率は特記せぬかぎり重量によるものである。実施例において APS は過硫酸アンモニウム、KPS は過硫酸カリウムである。DSP はジコハク酸過酸化物 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$) を表わし、これは装入した水に關し 2PPm 鉄粉末と共に使用される。C₈ APFC は主としてパーフルオロカブロン酸アンモニウムからなる炭素酸 8 個のパーフルオロカルボン酸アンモニウムの混合物であり、C₉ AFC は 9-H ヘキサデカフルオロノナン酸のアンモニウム塩であり、(注: 9-H は一つの置換基即ち第 9 番目の炭素原子上の水素原子が置ければパーフルオロカーボンである化合物を表示する記号である。) HEP ヘキサフルオロプロピレンであり、PPTe は n-パーフルオロプロポキシトリフルオロエチレン $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2$ である。すべての実施例において樹脂は少くとも 98 (重量) % の結合したテトラフルオロエチレンからなり、380℃ で測定された場合 1×10^5 ポイズ以上の熔融比粘度を示し、且主として直径 0.05~0.5 μ 、 d_{av} が 0.12~0.35 μ の球状粒子からなっていた。

特記した場合を除き、分散物粒子の平均粒径として示されている値は、25℃ において水性媒質中に分散しているポリテトラフルオロエチレンのコロイド状粒子の屈折率増加に対して 0.020 cc/g という値を仮定し、それに基づいて前述の透光率分析により得られた非補正值である。このようにして得られる値は、真の屈折率増加がある程度 0.020

cc/gと異なっており、且分散物中におけるコロイド状粒子がある程度アグロメーションしていることのために、電子顕微鏡写真又は超遠心分析法により測定された平均粒径と約-20%~+30%位異なっている。

実施例 1~12

水蒸気のジャケットを備え、且オートクレーブの縦方向に回転するパドル型攪拌機を有し、又長さ対直径の比が約10:1で水3900部を入れることのできる容積を有する円筒形のステンレス鋼製水平型オートクレーブを真空にし、脱塩され且脱酸素された水1500部を装入し、分散剤及び反応開始剤を水の重量に対し必要な濃度となる如く添加する。

後記の表に水に対する(重量)%で示されている濃度になるように液体変性剤を水相に装入する。該液体変性剤は反応中ずつと存在している。次に約2絶対気圧のテトラフル

オロエチレンを圧入し、水性層がテトラフルオロエチレンで飽和された状態を保つ如く125回/分の速度で攪拌し、所望の反応温度迄加熱し、更にテトラフルオロエチレンを28.2絶対気圧迄圧入する攪拌と加熱は反応が開始する迄、即ち圧力の低下する徴候が現われる迄続け、更にテトラフルオロエチレンを添加して圧力を引き続き2.82絶対気圧に保持しつつ、所望の固形分含量を有する分散物が得られる迄攪拌と加熱を継続する。生ずる分散物を取り出して冷却し、上澄の固形状ワックスを除去後、1952年4月22日付のジュー・エフ・ロソツの米国特許第25933583号記載の方法に従つて残留物を稀釈し凝固させる。各生成物の試料に潤滑剤を加えてから押出しを行い、標準ペースト押出し性能(EP)を決定する。この結果は第I表に総括されている。

第 I 表

実施例 番号	反応開始剤 種類 %	反応温度 ℃	分散剤 種類 %	変性剤 濃度 %	ワックス 濃度 %	全反応速度 g/l/時間	分散物中における固形分 %	dav	SSG	押出性能 押出圧力 kg/cm ²	押出物の品質
1	APS 0.048	50	CaAPFC 0.15	0.01	6.3	337	35.2	0.161	2.218	660	6
2	" 0.006	60	" "	0.01	"	290	35.0	0.136	2.220	670	9
3	" 0.012	60	" "	0.01	"	396	40.5	0.130	2.221	730	6
4	" 0.012	60	" "	0.009	"	480	41.2	0.141	2.220	625	9
5	" 0.012	60	" "	0.02	"	205	36.9	0.145	2.234	610	8
6	" 0.024	60	" "	0.01	"	585	34.5	0.157	2.221	705	7
7	" 0.006	60	CaAPFC	0.009	"	550	39.7	0.185	2.206	465	9
8	" 0.006	60	" "	0.011	"	515	40.6	0.184	2.220	400	9
9	" 0.009	60	" "	0.010	"	510	40.3	0.179	2.212	420	10
10	" 0.006	70	" "	0.009	"	770	40.5	0.230	2.229	330	9
11	DSP 0.1	85	CaAPFC 0.214	0.045	"	435	30.8	0.156	2.224	596	8
12	DSP 0.1	85	" 0.214	0.09	"	367	30.8	0.152	2.231	650	8

※ 実施例1~10はメタノールを変性剤として用いる。

実施例11及び12はプロピオン酸を変性剤として用いる。

変性剤が存在しない状態で前記と同一の条件下に行われた比較実験の結果、前記と同一量の高分子量の分散性樹脂が各実施例の場合より1.2~2倍程度大きい反応速度で得られるが、各々の場合については押出し性能試験の際得られる押出物がすべて破壊されることが見出された。

実施例 13~23

装入すべきテトラフルオロエチレンにあらかじめHFP

変性剤を混合して、後記表中にテトラフルオロエチレンに対する(重量)%で示されている濃度となる如くし、これを連続的に反応物中に添加すること以外は実施例1~12に記載された方法を繰返して行う。又実施例17、18及び19においては、水性媒質中のテトラフルオロエチレンの濃度を飽和点の僅か下のところに連続的に保持させて行う。得られた結果は第II表に総括されている。

第 II 表

実施例 番号	反応開始剤 種類 %	反応温度 ℃	分散剤 種類 %	変性剤 濃度 %	ワックス 濃度 %	全反応速度 g/l/時間	分散物中における固形分 %	dav	SSG	押出性能 押出圧力 kg/cm ²	押出物の品質
13	DSP 0.1	85	CaAPFC 0.15	0.15	6.3	523	35	0.170	2.205	455	8
14	" 0.1	85	" "	0.5	"	475	"	0.188	2.208	335	6
15	" 0.1	85	" "	0.75	"	441	"	0.160	2.208	455	10
16	" 0.1	85	" "	約0.75	"	350	"	0.160	2.209	365	9

実施例	反応開始剤		反応温度	分散剤		変性剤濃	ワックス	全反応速度	分散物中における固形分	dav	SSG	押出性能	
番号	種類	%	℃	種類	%	%	%	g/l/時間	%			押出圧力 kg/cm ²	押出物の品質
17	KSP	0.005	85	CaAEC	0.15	0.5	6.3	1440	"	0.173	2.211	425	10
18	"	0.005	85	"	"	0.1	"	1430	"	0.158	2.232	505	10
19	"	0.005	85	"	"	0.9	"	1310	"	0.143	2.204	600	10
20	"	0.003	70	"	"	0.5	"	658	"	0.156	2.176	540	7
21	"	0.003	70	"	"	0.1	"	690	"	0.178	2.177	540	6
22	"	0.003	70	"	"	0.9	"	503	"	0.158	2.184	515	10
23	DSP	0.1	85	CaAPFC	0.75	0.9	"	522	"	0.143	2.194	985	8
※	ヘキサフルオロプロピレン (HFP)												

※ ヘキサフルオロプロピレン (HFP)

変性剤を加えないこと以外は同一の条件下で行った比較実験の結果、実施例 17, 18 及び 19 の条件で行われたものを除き、同一量の高分子量の分散性樹脂が各実施例の場合より 1.2~2 倍程度の反応速度で得られることが見出された。実施例 17, 18 及び 19 の条件下においては変性剤が存在しなくとも前記の速度は事実上不変である。該比較実験における生成物から得られる押出物は、押出し性能試験においてすべて破壊される。水性装入物がテトラフルオロエチレンで飽和された状態を連続的に保持している実施例 17, 18 及び 19 と同一の条件下における比較実験の結果、変性剤の存在しない場合の反応速度は 1.2~1.5 倍程度大きい、得られる生成物はすべて押出し性能試験において破壊される。各実施例の生成物の赤外線分析の結果、ヘキサフルオロプロピレンの結合量は 0.2 (重量)% 以下であることが示された。

実施例 14~16 のヘキサフルオロプロピレン変性樹脂の熔融比粘度は 380℃ において約 $3 \times 10^{10} \sim 6 \times 10^{10}$ ポイズの範囲にある。変性剤を用いないこと以外は同一の条件下でつくられた樹脂の熔融比粘度は約 10×10^{10} ポイズである。熔融粘度の低いことは固定熱処理の間に得られる半融の程度を改善するのに役立つものである。

実施例 24

反応すべき全テトラフルオロエチレンの 60% が重合してしまふ迄ヘキサフルオロプロピレンを導入しないこと以外は実施例 22 と同じ方法が繰返して行われた。35 (重量)% の固形分を有する生成物が全反応速度 585g/l/時間 で得られ、且該生成物の平均粒径は 0.182μ であり、SSG は 2.179 である。押出し性能試験において 470kg/cm^2 の圧力で押出された押出物の品質は 6 である。最終生成物及び全テトラフルオロエチレンの 70% が反応した後に取出された試料を赤外線により分析した結果、該樹脂粒子の外殻の 30 (重量)% の部分におけるヘキサフルオロプロピレンの結合量は 0.05 (重量)% であることが示された。

テトラフルオロエチレンの最後の 45% を重合させる際、装入気体を純テトラフルオロエチレンに置換えること以外は実施例 22 と同じ条件で行われた比較実験において重合した樹脂は、押出し性能試験で破壊するものが得られた。この比較実験における全反応速度は 655g/l/時間 であり、又変性剤を添加しない以外は同一の条件下で行われたものの

全反応速度は 764g/l/時間 である。

実施例 25

実施例 13~23 の一般的方法に従うが、長さ対直径の比が 2.9 : 1 であつて幾分か大きく且形の異なつた反応容器を用いて、飽和条件以下で操作し、且水性装入物は反応器容積の 1/2 を占め、0.05 (重量)% の DSP, 0.15 (重量)% の CaAFC 及び 4.1% のパラフィンワックスを含む点が異なつてゐる。2 (重量)% の HFP を含むテトラフルオロエチレンを 28.2 絶対気圧で圧入し、引続いてテトラフルオロエチレンだけを装入する。全テトラフルオロエチレンの 80% が重合した後に、テトラフルオロエチレンの供給を止め、圧力が 13 絶対気圧迄低下するにまかせた後、本操作を終了する。残留気体は 3.1 (重量)% の HFP を含んでいる。生成物は 35 (重量)% の固体を含み、490g/l/時間の全反応速度で得られ、 0.17μ の平均粒径を有し、2.169 の SSG を有している。押出し性能試験において、押出し圧力が 480kg/cm^2 で品質 3 の押出し物が得られた。同一条件下でテトラフルオロエチレンを飽和した水性装入物を用いた際、1.1 倍より大きい反応速度で高分子量の分散性樹脂が同一量得られた。しかしながら本生成物は押出し性能試験の際破壊した。

実施例 26

あらかじめ HFP を濃度 0.9 (重量)% となる如くテトラフルオロエチレンに混合する以外は実施例 10 の方法を繰返して行つた。38.5% の固形分を有し、平均粒径が 0.162μ で SSG が 2.220 である生成物が 529g/l/時間の全反応速度で得られる。押出し性能試験において該生成樹脂から押出圧力 290kg/cm^2 で品質 10 の押出物が得られる。全体の条件を同一にし、やや小さいダイスを用いて行つた別の試験では、前記生成樹脂より絞り比を 10,000 : 1 とし 845kg/cm^2 の押出圧力で品質 8 の押出し物が得られた。本実施例の生成物を更に分析した結果、0.4 より小さい値の $\Delta d1/2\text{dav}$ を有し、樹脂粒子の外殻にある 30 (重量)% におけるヘキサフルオロプロピレンの含有量は 0.1 (重量)% であることが見出された。

実施例 27 及び 28

実施例 1~12 の一般的方法に従い、長さ対直径の比が 2.6 : 1 で、容量が前記実施例の場合と殆んど同一の反応器を用い、水性装入液が反応器の容積の半分を占め、且 95rpm の速度で攪拌されている状態で反応が行われる。

テトラフルオロエチレンを圧入する前に後記の表に水性装入液に対する%で示されている濃度までPTE変性剤を添加し、引続いてテトラフルオロエチレンのみを添加する。重合させるテトラフルオロエチレンの最後の20%が

重合している間はテトラフルオロエチレンの供給を止め、その期間中圧力は13絶対気圧迄減少する。得られた結果は第Ⅲ表に総括して示される。

第 Ⅲ 表

実施例 番号	反応開始剤 種類 %	反応温度 ℃	分散剤 種類 %	変性剤 %	ワックス %	全反応速度 g/l/時間	分散物 中における固 形分%	dav	SSG	押出性能 押出圧力 kg/cm ²	押出物 の品質
27	DSP 0.05	85	C ₉ AFC	0.15 0.012	6.2	179	34.9	0.143	2.223	670	8
28	DSP 0.05	85	C ₉ AFC	0.15 0.23	6.2	135	34.9	0.146	2.184	830	2

変性剤だけを除いたこと以外は同一の条件下で行われた比較実験の結果、同一量の高分子量の分散性樹脂が2.7及び2倍程度の全反応速度でつくられたが、押出性能試験の際破壊された。実施例27及び28の樹脂状生成物におけるテトラフルオロエチレン以外の結合単量体の含有量を示す物質収支は0.01~0.3(重量)%の範囲にある。

実施例 29 及び 30

次の実施例においては、実施例27及び28の反応器を用いて水性装入物を該実施例の場合と同程度に反応器中に入れる以外は、実施例1~12の方法に従って反応が行われる。

試料として少量の液相(コロイド状のポリテトラフルオロエチレンの分散粒子を含む)を各々の反応の途中で或る時間において三回反応器からとり出し、固形分含量、平均粒形及びSSGの測定を行う。各実施例における重合体生成物を回収し、粒径分布の幅、 $\Delta d/2$ の測定を含む通常の方法で分析を行う。第Ⅳ表に結果を総括して示してある。

実施例 31

次の実施例においては、反応器の液相の固形分含量が

16.5(重量)%に達した後始めてメタノール変性剤を加える他は実施例30の方法と条件が用いられる。メタノールが添加される直前に反応容器からとり出された試料は2.251のSSGを有している。生成物として40.0(重量)%の固形分を有する高分子量の分散性樹脂が450g/l/時間の全反応速度で得られ、該樹脂の平均粒径は0.19 μ 、SSGは2.234である。押出し性能試験において、該樹脂は420kg/cm²の押出し圧力で品質4の押出物を与える。

該樹脂の $\Delta d/2$ davの値は0.47で、 $\overline{M}_{ns}/\overline{M}_{nc}$ は2.1である。

反応開始剤としてDSPを用い、変性剤を加えず、且夫々反応温度を85℃及び110℃にして行う以外は実施例30の方法と同一の方法を用いて行つた二種の比較実験において得られた生成物は、押出性能試験において各場合とも破壊した。該樹脂について得られた $\Delta d/2$ davの値は夫々0.49及び0.44であり、 $\overline{M}_{ns}/\overline{M}_{nc}$ の比は4.6及び2.3である。

第 Ⅳ 表

実施例 番号	固形分 %	dav	dav (超遠心機による補正值)	分布幅 $\Delta d/2$, μ	全反応速度 g/l/時間	押出圧力 kg/cm ²	押出物の品質	SSG	数平均分子 量(SSGによる)	380℃における熔 融粘度 ポイズ	$\Delta d/2$ (dav) 補正值	(分子量) 散 (分子量) 芯
29-APS反応 開始剤	11.9	0.140						2.250	1.7×10^6			
0.009重量 %, 60℃	19.0	0.160						2.246	2.0×10^6			
0.010重量 %, メタノール	28.2	0.185						2.246	2.0×10^6			
変性剤 (2.3% 凝固物)	43.4	0.225	0.24	0.085	370	370	6	2.231	3.7×10^6	8.5×10^{10}	0.35	2.2
30-APS反応 開始剤	13.0	0.138						2.259	1.2×10^6			
0.006(重量) %, 70℃	18.7	0.150						2.255	1.4×10^6			
0.009(重量) %, メタノール	26.5	0.177						2.249	1.75×10^6			
変性剤	41.4	0.220	0.26	0.078	480	340	8	2.234	3.1×10^6	11.0×10^{10}	0.30	2.45

なお本発明は後記の実施態様を含む。

- 1 本発明により得られる樹脂が結合したテトラフルオロエチレンを少なくとも98(重量)%を含み、直径0.05~0.5 μ 、平均粒径範囲0.12~0.35 μ 、標準比重2.235以下、380℃における熔融粘度少くとも 1×10^3 ポイズの球状粒子から主としてなる粒子状テトラフルオロエチレン樹脂であること。
- 2 本発明により得られる樹脂が特許請求の範囲記載の方法により製造された前記1の樹脂であること。
- 3 前記1の樹脂において重量による粘度分布曲線のピークの半分の点における粒径の対平均粒径の比が0.40より小さく、該樹脂粒子の殻を形成する半部分の分子量の数平均対芯を形成する半部分の分子量の数平均の比が3.5より小さく、且該樹脂は唯一種の結合したエチレン型の不飽和単量体として結合したテトラフルオロエチレンを少くとも98(重量)%含んでいること。
- 4 前記1の樹脂において該樹脂粒子の外側を形成する30(重量)%中における赤外線吸収により測定された結合したヘキサフルオロプロピレンの含有量が0.01~0.3(重量)%であること。
- 5 前記3の樹脂において該樹脂粒子の外側を形成する30(重量)%中における赤外線吸収により測定された結合したヘキサフルオロプロピレン含有量が0.01~0.3(重量)%であること。
- 6 前記1の樹脂において、該樹脂を、25℃における粘度が約1.36センチポイズの炭素数10~11個の飽和炭化水素と81:19の重量比で配合した場合、頂角60度の円錐形のテーパーを有するダイス型から内径0.08cm、軸長0.038cmの円筒形オリフィス中へ絞り比1600:1で押し出し連続した押出物にしうる能力を有すること。

- 7 特許請求の範囲の方法において変性剤がメタノールであること。
- 8 特許請求の範囲の方法において変性剤がヘキサフルオロプロピレンであること。
- 9 特許請求の範囲の方法において変性剤がヘキサフルオロプロピレンとメタノールとの混合物であること。
- 10 前記7の方法において重合するテトラフルオロエチレンの後の半分が重合する間だけメタノールが存在すること。
- 11 前記8の方法において重合するテトラフルオロエチレンの後の半分が重合する間だけヘキサフルオロプロピレンが存在すること。

特 許 請 求 の 範 囲

- 1 反応開始剤と分散剤とを溶解した水性媒質中においてテトラフルオロエチレンを重合させる際、同一温度並に同一圧力においてテトラフルオロエチレンで飽和された同一の反応媒質中において等量のテトラフルオロエチレンが変性剤の存在なしで重合する時より少くとも5%だけ重合反応速度を低く保つのに有効な変性剤を少くとも重合すべきテトラフルオロエチレンの最後の30%が重合する間該水性媒質中に含ませ、該変性剤は弗素以外の共有結合により結合した1価非金属元素を少くとも1個含む水溶性非重合性の連鎖移動剤、熱素数3~10個のパーフルオロアルキルトリフルオロエチレン、及び炭素数3~10個のオキソパーフルオロアルキルトリフルオロエチレンからなる群から選ばれることを特徴とする直径0.05~0.5 μ 、平均粒径範囲0.12~0.35 μ 、標準比重2.235以下、380℃における熔融粘度少くとも 1×10^3 ポイズ、結合したテトラフルオロエチレン含有量少くとも98(重量)%の球状粒子から主としてなる粒子状テトラフルオロエチレン樹脂の製造法。